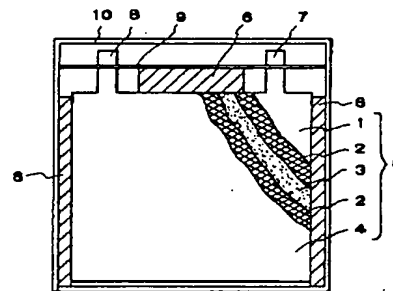


(54) SEALED NICKEL-ZINC BATTERY

(11) 5-303978 (A) (43) 16.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-132022 (22) 24.4.1992
 (71) YUASA CORP (72) TAKEHITO BOUGAUCHI(2)
 (51) Int. Cl⁵. H01M10/30, H01M2/16, H01M10/34

PURPOSE: To prevent the leak of an electrolyte from a battery jar or the reduction of the moisture in the electrolyte, and provide a sealed nickel-lead battery having excellent life performance.

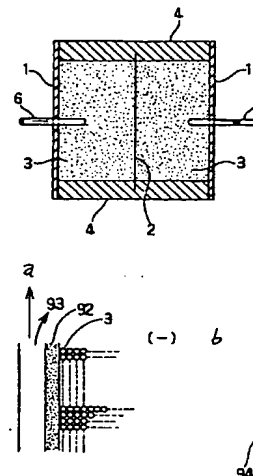
CONSTITUTION: A sealed nickel-lead battery has an electrode plate group 5 and a liquid holding layer 6. The electrode plate group 5 has a positive electrode plate 1, a negative electrode plate 4, a separator 2, and a retainer 2. The liquid holding layer 6 has an electrolyte contained in a cellulose fiber 0.5-50mm in length and 5-100 μ m in diameter, and the liquid holding layer 6 is arranged around the electrode plate group 5. The cellulose fiber may be changed to a porous spherical cellulose fiber 0.1-7 μ m in diameter or an organic fiber 0.5-50mm in length and 5-100 μ m in diameter.

**(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER BATTERY**

(11) 5-303979 (A) (43) 16.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-107235 (22) 27.4.1992
 (71) OSAKA TITANIUM CO LTD(1) (72) SHIGEO YAMAMOTO(2)
 (51) Int. Cl⁵. H01M10/36, H01G9/00

PURPOSE: To provide an electric double layer battery having less internal specific resistance and no change on standing by pressing and solidifying active charcoal powder to form a carbon electrode, in the electric double layer battery, and providing a hydrogen storage alloy layer on the outer surface of a negative electrode.

CONSTITUTION: A pair of electrode taking external connecting bodies 6 are provided on a pair of electrode taking terminals 1, a carbon electrode 3 is charged between the terminals 1 through an insulating film 2, rubber bodies 4 are provided on the upper and lower parts, and diluted sulfuric acid is used as an electrolyte to form an electric double layer battery. The carbon electrode 3 has a one formed by pressing and solidifying active charcoal powder as a core, and a hydrogen storage alloy layer 92 (titanium metal, nickel metal) is provided on its negative electrode outer surface. Thus, the internal specific resistance is extremely minimized, the ion-reduced hydrogen molecule or hydrogen gas can be again taken into the electrolyte, and a clean battery having a long cycle life can be thus provided.



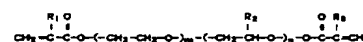
a: to outside, b: electrode side

(54) ION CONDUCTIVE POLYMER COMPOUND AND ITS MANUFACTURE

(11) 5-303980 (A) (43) 16.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-132019 (22) 24.4.1992
 (71) YUASA CORP (72) KAZUNARI TAKEDA
 (51) Int. Cl⁵. H01M10/40, C08F20/28, C08F299/02, C08K7/24, C08L33/14, H01M6/18

PURPOSE: To provide a battery having excellent long sheet-life property, long-term reliability, and stability by producing an ion conductive polymer compound of cross-linked network structure by the polymerizing reaction of an organic compound represented by a specified formula, and containing an insulating porous compound having a high specific surface area therein.

CONSTITUTION: An organic compound represented by the formula I or II (R_1, R_2 are hydrogen atom or a lower alkyl group having one or more carbon atoms, $m \geq 3$, $n \geq 0$, $n/m = \text{integral number of } 0.5$, $k \geq 3$, $l \geq 0$, $k/l = \text{integral number of } 0.5$), an ionic compound (LiClO_4 , etc.), a solvent (propylene carbonate, etc.), an insulating porous compound (zeolite powder, etc.) having a high specific surface area are mixed together, irradiated with electron beams, and hardened to produce an ion conductive polymer compound of cross-linked network structure. The ratio of the ionic compound to the polymer compound ether bonded oxygen is about 0.0001-2.0 mole. Thus, a small-size and light-weight sheet battery having a high energy density can be provided.



I



II

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-303980

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	B			
C 0 8 F 20/28	MMK	7242-4 J		
	MMV	7242-4 J		
299/02	M R S	7442-4 J		
C 0 8 K 7/24				

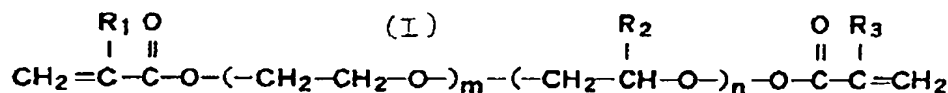
審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-132019	(71)出願人	000006688 株式会社ユアサコーポレーション 大阪府高槻市城西町 6 番 6 号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 4 月24日	(72)発明者	武田 一成 大阪府高槻市城西町 6 番 6 号 湯浅電池株式会社内

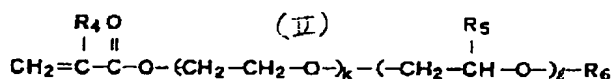
(54)【発明の名称】 イオン伝導性高分子化合物及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 長期保存性、長期信頼性および安全性の高い電池で、非常に高い作業性を有し、外部への液漏れの心配が全くない電池を提供する。



(R₁、R₂、R₃は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、m、nは、m ≥ 3、n ≥ 0、n/m = 0 から 5 の範囲の整数を示す。) で表される有機化合物または式 (II)



(R₄、R₅、R₆は水素原子あるいは炭素数1以上の

【構成】 少なくとも1種のイオン性化合物が溶解している高分子物質により構成されたイオン伝導性高分子化合物であって、該イオン伝導性高分子化合物が、少なくとも式 (I)

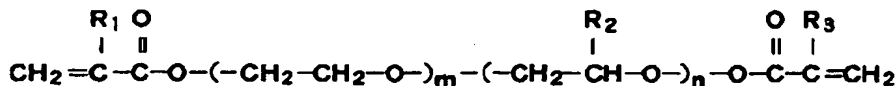
低級アルキル基、k、lは、k ≥ 3、l ≥ 0、k/l = 0 から 5 の範囲の整数を示す。) で表される有機化合物により、架橋ネットワーク構造を形成した高分子化合物であり、該イオン伝導性高分子化合物中に、少なくとも1種の高比表面積を有する絶縁性多孔質化合物を含むことを特徴とするイオン伝導性高分子化合物及びその製造方法。

1

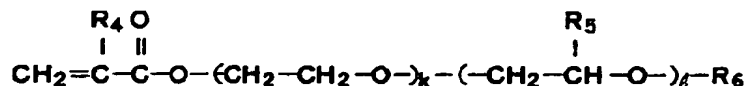
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種のイオン性化合物が溶解している高分子物質により構成されたイオン伝導性高分子*



(R₁、R₂、R₃は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、m、nは、m≥3、n≥0、n/m=0から5の範囲の整数を示す。)で表される有機化合物※



(R₄、R₅、R₆は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、k、lは、k≥3、l≥0、k/l=0から5の範囲の整数を示す。)で表される有機化合物により、架橋ネットワーク構造を形成した高分子化合物であり、該イオン伝導性高分子化合物中に、少なくとも1種の高比表面積を有する絶縁性多孔質化合物を含むことを特徴とするイオン伝導性高分子化合物。

【請求項2】 上記高比表面積を有する絶縁性多孔質化合物が、少なくとも1種の活性アルミナ、ゼオライトおよびシリカゲルから選ばれることを特徴とする請求項1記載のイオン伝導性高分子化合物。

【請求項3】 上記イオン伝導性高分子化合物が、イオン性化合物を溶解することができる物質を含んでいることを特徴とする請求項1記載のイオン伝導性高分子化合物。

【請求項4】 少なくとも前記化1または前記化2で表される有機化合物を、電離性放射線の照射によって反応させることにより、架橋ネットワーク構造を形成することを特徴とするイオン伝導性高分子化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、イオン伝導性高分子化合物に係り、安全性および信頼性の高い電池として有用なイオン伝導性高分子化合物の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近のマイクロエレクトロニクス化は、各種電子機器のメモリーバックアップ用電源に代表されるように、電池の電子機器内収納、エレクトロニクス素子および回路との一体化に伴って、電池の小型化、軽量化、薄型化とともに高エネルギー密度を有する電池とが強く要望されている。近年、一次電池の分野では、既にリチウム電池などの小型、軽量の電池が実用化されているが、その用途分野は限られたものである。そこで、従来の鉛電池、ニッケル-カドミウム電池に代わる電池として、より小型軽量化が可能な非水電解液を用いた二次電池がより注目されているが、電極活物質のサイクル特性、自己放電特性などの実用物性を満足するものが見い

* 子化合物であって、該イオン伝導性高分子化合物が、少なくとも化1：

【化1】

※ または化2：

【化2】

だされていないことが原因で現在も多くの研究機関で検討されている。

【0003】 したがって現在多くの研究機関においては、電極活物質としては、層状化合物のインターカレーションまたは、ドーピング現象を利用したものについて特に研究されており、これらは、その充電・放電における電気化学反応の際に、理論的には複雑な化学反応を起こさないことから、極めて優れた充放電サイクル性能が期待される。

【0004】 炭素質材料を電極活物質として用いるという例も、上記内部短絡の問題や電極活物質のサイクル特性、自己放電特性などの問題点の解決策として現れたものである。この炭素質材料の特徴は、高いドープ容量、低い自己放電率、優れたサイクル特性、そして最も特筆すべきことは、金属リチウムに極めて近い卑電位を有することである。

【0005】 一方、従来電気化学反応を利用した電池や電池以外の電気化学デバイス、すなわち、電気二重層キャパシタ、エレクトロクロミック素子などの電解質としては、一般的に液体電解質、特に有機電解液にイオン性化合物を溶解したものが用いられてきたが、上記液体電解質は、部品外部への液漏れ、電極物質の溶出、さらに液体電解質自身の揮発などが発生しやすいため、上記電気化学デバイスの長期信頼性などの問題や、封口工程での電解液の飛散などが問題となっていた。

【0006】 そのため、これら耐漏液性、長期保存性を向上させるために、高いイオン伝導性を有するイオン伝導性高分子化合物が報告され、上記の問題を解決する手段の1つとして、さらに研究が進められている。

【0007】 現在研究が進められているイオン伝導性高分子化合物は、エチレンオキシドを基本単位とするホモポリマーまたはコポリマーの直鎖状高分子、網状架橋高分子または櫛型高分子などであるが、低温でのイオン伝導度を上げることを目的として、網状架橋高分子または櫛型高分子にして上記イオン伝導性高分子化合物の結晶化を防ぐことが提案され、実施されている。特に上記網状架橋高分子を用いたイオン伝導性高分子化合物は、機械的強度が大であり、かつ低温でのイオン伝導度が良好

であるため有用である。

【0008】さて、本発明者は、上記イオン伝導性高分子化合物と電気化学的活性物質とで構成される複合正極および複合負極の間に、上記イオン伝導性高分子化合物からなる電解質層を配置することにより、より小型軽量で高エネルギー密度を有する電池である薄型電池（単位セル当たりの厚さが100から500 μ m（またはシート状電池））と呼ばれる電池の作製を行った。また、上記イオン伝導性高分子化合物を電気化学デバイスの電解質として応用する際、内部抵抗を低くするために電解質の薄膜化が必要となってくる。特に本発明者にとって、上記薄型電池（シート状電池）を設計する上で、上記の薄膜化はまさに至上命題であると言える。上記イオン伝導性高分子化合物の場合、均一な薄膜を任意の形状に容易に加工することが可能であるが、その方法が問題となってくる。例えば、イオン伝導性高分子化合物の溶液をキャストして溶媒を蒸発、除去する方法、あるいは、重合性モノマーあるいはマクロマーを基板上に塗布して、加熱重合する方法、あるいは活性光線の照射により硬化させる方法がある。

【0009】従来、主に加熱重合する方法が簡便であり多く用いられてきた。しかしながら、加熱重合時間が非常に長くなり製造速度を向上させることが困難なこと、加熱炉中において温度勾配が生じやすいこと、不活性ガス雰囲気中で加熱する必要があるため加熱炉および付帯設備が大型になることの問題があった。また、加熱重合による硬化方法は、加熱時間が長いこと、重合中にイオン伝導性高分子化合物組成液中において重合開始剤の偏りが生じるため、架橋ネットワークがより不規則な構造となるなどの問題があり、上記の製造速度や設備などの問題に加えて大きな問題となっていた。

【0010】さらに、上記の方法を用いると均一な薄膜化は可能であるものの、実際にイオン伝導性高分子化合物薄膜を電極間に積層させ、電池やエレクトロクロミック素子名銅を組み立てた場合に、電解質層が圧縮変形により破損し、微短絡を生じる場合があった。特に、イオン伝導性高分子化合物層の大表面積化を図る際には、いっそう微短絡が生じやすくなった。そのため、上記電解質層を均一に薄膜化させるには従来の技術では問題があった。

【0011】また、上記イオン伝導性高分子化合物の1つの問題点として、重合性モノマーあるいはマクロマーなどの高分子化合物原材料に含まれる重合禁止剤や塩化物イオン、硫化物イオン、遊離酸などの不純物が残存していることが挙げられる。例えば、負極活物質にリチウム金属を電池に用いた場合、上記イオン伝導性高分子化合物中に含まれる重合禁止剤とリチウム金属が反応して、水素ガスを発生し、最悪の場合、電池内圧の上昇により電池の膨張、破裂を引き起こす可能性がある。

【0012】さらに、重合禁止剤とリチウム金属との反

応により、LiOH等の強アルカリが生成し、それにより上記イオン伝導性高分子化合物からなる電解質層が加水分解を受け、ゲル状に変化してしまうといった結果やリチウム金属上に不活性被膜が生成するため、リチウム金属／イオン伝導性高分子化合物層界面のインピーダンスが、特に長期保存した際に急激に上昇する等の結果が得られている。また、これと同様に、正極活物質表面上にも不活性被膜を形成し、正極／イオン伝導性高分子化合物層界面のインピーダンスが、特に長期保存した際に急激に上昇するといった結果も得られている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点に鑑みなされたもので、イオン伝導性高分子化合物を用いた電池において、上記イオン伝導性高分子化合物の改良により、長期保存性、長期信頼性および安全性の高い電池で、さらに、非常に高い作業性を有し、外部への液漏れの心配が全くない電池を提供するものであり、さらに加えて、高性能、高エネルギー密度を有する小型軽量シート状電池を提供するものである。

20 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するべく、少なくとも1種のイオン性化合物が溶解している高分子物質により構成されたイオン伝導性高分子化合物であって、該イオン伝導性高分子化合物が、少なくとも前記化1で表される有機化合物または前記化2で表される有機化合物を重合反応により、架橋ネットワーク構造を形成する高分子化合物であり、該イオン伝導性高分子化合物中に、少なくとも1種の高比表面積を有する絶縁性多孔質化合物を含むことを第1の発明とし、上記高比表面積を有する絶縁性多孔質化合物が、少なくとも1種の活性アルミナ、ゼオライトおよびシリカゲルから選ばれることを第2の発明とするものである。また、上記イオン伝導性高分子化合物が、イオン性化合物を溶解することができる物質を含んでいることを第3の発明とするもので、上記イオン伝導性高分子化合物で構成される電解質層を提供することにより、上記の目的を達成するものである。

40 【0015】更に、少なくとも前記化1または前記化2で表される有機化合物を、電離性放射線の照射によって反応させることにより、架橋ネットワーク構造を形成することを特徴とするイオン伝導性高分子化合物の製造方法を第4の発明とする。

【0016】上記高比表面積を有する絶縁性多孔質化合物としては、請求項記載の通り、少なくとも1種の活性アルミナ、ゼオライトおよびシリカゲルから選ばれることが望ましいが、これらに限定されるものではなく、基本的には上記イオン伝導性高分子化合物原材料に含まれる重合禁止剤や塩化物イオン、硫化物イオン、遊離酸などの不純物を吸着可能であることが必要条件である。

50 【0017】なお、ポリエーテルを架橋した高分子化合

物に金属塩を溶解したイオン伝導性高分子化合物は、エーテル結合によって生成した架橋ポリマーであるために、分子間水素結合のない、ガラス転移温度の低い構造となり、溶解した金属塩イオンの泳動がきわめて容易になる。

【0018】また、例えば、ポリエチレングリコールジメタクリレートまたはジアクリレートとポリエチレングリコールモノメタクリレートまたはモノアクリレートの混合物を反応させた架橋ネットワーク構造の高分子を用いてもよい。

【0019】次に、このようにして得られた高分子化合物に溶解するイオン性化合物としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiSCN 、 LiI 、 LiBr 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 NaClO_4 、 KSCN 、 KClO_4 などのLi、Na、またはKの1種を含む無機イオン塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N-phtalate}$ 等の四級アンモニウム塩、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩が挙げられる。これらのイオン性化合物は、2種以上を併用してもよい。

【0020】このようなイオン性化合物の配合割合は、前述の高分子化合物のエーテル結合酸素に対して、イオン性化合物が0.0001から5.0モルの割合であり、中でも0.005から2.0モルであることが好ましい。このイオン性化合物の使用量があまり多すぎると、過剰のイオン性化合物、例えば無機イオン塩が溶解せず、単に混在するのみとなり、イオン伝導度を逆に低下させる結果となる。

【0021】また、上記イオン性化合物の配合割合は、電極活物質によって適当な配合割合が異なる。例えば、層状化合物のインターカレーションを利用した電池においては、電解質のイオン伝導度が最大となる付近が好ましいし、また、ドーピング現象を利用する導電性高分子を電極活物質として使用する電池においては、充放電により電解質中のイオン濃度が変化に対応しうることがある。

【0022】このイオン性化合物の含有方法については特に制限はないが、例えば、メチルエチルケトンやテトラヒドロフラン等の有機溶媒に溶解して、有機化合物に均一に混合した後、有機溶媒を真空減圧により除去する方法なども挙げられる。

【0023】次に、本発明では、イオン伝導性高分子化合物に、該イオン伝導性高分子化合物中に含まれるイオン性化合物を溶解できる物質を含ませてもよく、この種の物質を含ませることによって、高分子化合物の基本骨格を変えることなく、イオン伝導度を著しく向上できる。

【0024】上記イオン性化合物を溶解できる物質としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル；γ-ブチロラクトンなどの環状エステル；テトラヒドロフランまたはその誘導体、

1,3-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、メチルジグリムなどのエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ジオキサランまたはその誘導体；スルホランまたはその誘導体などの単独またはそれら2種以上の混合物などが挙げられる。しかしこれらに限定されるものではない。また、その配合割合および配合方法は任意である。

【0025】また、本発明では、上記イオン伝導性高分子化合物と電気化学的活性物質と任意に電子伝導性物質とで構成される複合正極および複合負極を用いて、上記イオン伝導性高分子化合物からなる電解質層（セパレータ）との組み合わせにより、シート状電池を構成することができる。

【0026】上記イオン伝導性高分子化合物からなる電解質層（セパレータ）は、上記イオン伝導性高分子化合物を単独でシート状にして、上記複合正極と複合負極の間に配置するか、複合正極表面上または複合負極表面上に上記イオン伝導性高分子化合物組成液を塗布して硬化し、シート状電池を形成することも可能である。

【0027】なお、上記イオン伝導性高分子化合物の塗布方法については、例えば、アプリケーションロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコーダーなどの手段を用いて任意の厚みおよび任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0028】さらに、上記イオン伝導性高分子化合物を電解質層（セパレータ）として用いることにより、複合負極周辺部におけるリチウムのデンドライト生成を抑制することが可能であり、かつ機械的強度に優れ、熱的、電気化学的に安定な電解質層を提供することが可能である。

【0029】また、本発明の複合正極に使用する正極活物質としては、以下の電池電極材料が挙げられる。

【0030】すなわち、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 CuS 、 CuSO_4 などのI族金属化合物、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO などのIV族金属化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、 VO_2 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 などのV族金属化合物、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MoS_2 、 WO_3 、 SeO_2 などのVI族金属化合物、 MnO_2 、 Mn_2O_3 などのVII族金属化合物、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 CoO_3 、 CoO などのVIII族金属化合物、または、一般式 Li_xMX_2 、 Li_xMN 、 X_2 （M、NはIからVIII族の金属、Xは酸素、硫黄などのカルコゲン化合物を示す。）などで表される、例えば、リチウム-コバルト系複合酸化物あるいはリチウム-マンガン系複合酸化物などの金属化合物、さらに、ポリピロール、ポリアニリン、ポリ

パラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料などの導電性高分子化合物、擬グラファイト構造炭素質材料などであるが、これらに限定されるものではない。

【0031】さらに、複合負極に使用する負極活物質としては、以下の電池電極材料が挙げられる。

【0032】すなわち、カーボンなどの炭素質材料、
〔例えば上記炭素質材料が、X線回折等による分析結果；

格子面間隔 (d002)	3.35から3.40 Å
a 軸方向の結晶子の大きさ	L a 200 Å以上
c 軸方向の結晶子の大きさ	L c 200 Å以上
真密度	2.00から2.25 g/cm ³

また、異方性のピッチを2000℃以上の温度で焼成した炭素粉末（平均粒子径15μm以下）あるいは、炭素繊維であるものが望ましいが、もちろんこれらの範囲に限定されるものではない。〕あるいはリチウム金属、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、およびウッド合金などのリチウム金属含有合金などであるが、これらに限定されるものではない。これらの負極活物質は、単独あるいは2種以上の併用が可能である。

【0033】なお、本発明の複合正極および複合負極を、正極集電体上および負極集電体上に配置する方法については、例えば、アプリーケーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコーダーなどの手段を用いて任意の厚みおよび任意の形状に塗布することが望ましいが、これらの手段を用いた場合、電解質層およびカレントコレクターと接触する電気化学的活性物質の実表面積を増加させることが可能である。また、本発明の複合正極および複合負極は、これらの方法を用いることにより、任意の厚みおよび任意の形状に配置することが可能である。

【0034】また、複合正極および複合負極を作製する際、必要に応じて、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラックなどのカーボン（ここでいうカーボンとは、上述の負極活物質におけるカーボンとは全く異なる特性を有するものである。）および金属粉末、導電性金属酸化物などの導電材料を、複合正極および複合負極内に混合して、電子伝導の向上を図ることができる。

【0035】また、上記複合正極および複合負極を製造するとき、均一な混合分散系を得るために、数種の分散剤と分散媒を加えることができる。さらに増粘剤、増量剤、粘着補助剤等を添加することも可能である。

【0036】請求項記載の上記電離性放射線とは、γ線、X線、電子線、中性子線などが挙げられる。上記イオン伝導性高分子化合物を架橋する際に、これら電離性放射線を用いる方法は非常に効率的である。すなわち、上記電離性放射線のエネルギー効率だけでなく、例え

ば種々の複合正極、複合負極および電解質を形成する際に、上記イオン伝導性高分子化合物の架橋度を容易にコントロールすることができるため、上記電離性放射線の照射量を制御することにより、電気化学的に最適な電極および電解質を作製することが可能となる。

【0037】正極集電板としては、アルミニウム、ステンレス、チタン、銅などの材質が、また、負極集電板としては、ステンレス、鉄、ニッケル、銅などの材質が好ましいが、特に限定されるものではない。

【0038】

【実施例】以下、本発明の詳細について、実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、本実施例で得たサンプルの評価は下記の試験方法で行った。

【0039】

【イオン伝導度測定】本実施例で得られたイオン伝導性高分子化合物薄膜を13mmφに打ち抜いた後、Pt電極を用いた伝導度測定セルを使用して、電極間の交流インピーダンスを測定し、この薄膜のイオン伝導度を複素インピーダンス解析を行った。測定装置としては、Solatarn社製1286 ELECTROCHEMICAL INTERFACE、1255 HF FREQUENCY RESPONSE ANALYZERを用いた。

【0040】

【引っ張り強度測定】本実施例で得られたイオン伝導性高分子化合物薄膜を幅4.0mm、厚み100μmの形状に切り抜いた試験片を、島津製作所製オートグラフ DCS-2000を用いた。

【0041】（実施例1）ポリエチレングリコールジアクリレート（分子量5000）とポリエチレングリコールモノアクリレート（分子量400）を6：4に混合した有機化合物30重量部と過塩素酸リチウム6重量部、プロピレンカーボネート64重量部を混合したもの100重量部とゼオライト粉末（ゼオラム F-9 東ソー（株））5重量部を混合した。この組成液をガラス板上にキャストして10Mradの電子線を照射して硬化した。

【0042】得られたイオン伝導性高分子化合物薄膜の厚みは100μmであった。複素インピーダンス法により、測定した結果、25℃で $1.6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 、0℃で $6.9 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 、-20℃で $2.1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ であった。また、このイオン伝導性高分子化合物の柔軟性については、90°折り曲げ試験と180°折り曲げ試験を実施した結果、いずれの場合も割れを生じなかった。さらに、上記イオン伝導性高分子化合物薄膜の引っ張り試験を行ったところ、1.9 Kg/cm²であった。

【0043】（比較例1）実施例1において、ゼオライト粉末を混合しないほかは、実施例1と同様の条件、方法でイオン伝導性高分子化合物薄膜を作製した。

【0044】得られたイオン伝導性高分子化合物薄膜の

10

20

30

40

50

厚みは100 μm であった。複素インピーダンス法により、測定した結果、25℃で $1.4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 、0℃で $6.7 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 、-20℃で $2.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ であった。しかしながら、Pt電極を用いた伝導度セルを使用してイオン伝導度を測定する際に、厚みが100 μm であるため、イオン伝導性高分子化合物薄膜が破損しやすく、また均一な薄膜が得られにくいなどの問題が生じた。また、このイオン伝導性高分子化合物の柔軟性については、90°折り曲げ試験と180°折り曲げ試験を実施した結果、測定サンプル50個中、6個は割れを生じた。さらに、上記イオン伝導性高分子化合物薄膜の引っ張り試験を行ったところ、0.8g/cm²であった。

【0045】(実施例2) 実施例1のイオン伝導性高分子化合物を用いて、シート状電池を試作した。以下、a)～c)の手順でシート状電池を作製した。

a) 電池の正極活物質として二酸化マンガンを、導電剤としてアセチレンブラックを用い、そしてポリエチレングリコールジアクリレート(分子量:5000)とポリエチレングリコールモノアクリレート(分子量:400)を6:4の重量比率に混合した有機化合物とを混合したものを複合正極として使用した。

【0046】この複合正極の作製方法は以下の通りである。すなわち、五酸化バナジウムとアセチレンブラックを85:15の重量比率で混合したものに、上記有機化合物10重量部に、過塩素酸リチウム1重量部、プロピレンカーボネート20重量部を混合させたものを、乾燥不活性ガス雰囲気中、10:3の重量比率で混合した。これらの混合物を、ステンレス鋼からなる正極集電板の表面に導電性カーボン被膜を形成した集電体上にキャストした。その後、乾燥不活性ガス雰囲気中、電子線量10Mradの電子線を照射することにより上記複合正極を硬化させた。正極集電体上に形成した複合正極被膜の厚みは、60 μm であった。

【0047】b) 電池の負極活物質としてリチウム金属を用い、これをステンレス鋼からなる負極集電板上に圧着した。

【0048】次に、上記リチウム金属上に本発明のイオン伝導性高分子化合物層を形成させるべく、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量5000)とポリエチレングリコールモノアクリレート(分子量400)を6:4に混合した有機化合物30重量部と過塩素酸リチウム6重量部、プロピレンカーボネート64重量部を混合したものの100重量部とゼオライト粉末(ゼオラム F-9 東ソー(株))15重量部を混合したものを、上記リチウム金属上にキャストし、不活性ガス雰囲気中、電子線量8Mradの電子線を照射して硬化させた。これによって得られた電解質層の厚みは、20 μm であった。

【0049】c) b)で得られた電解質/リチウム/負極集電体と、a)で得られた正極集電体/複合正極を接

触させることにより、それぞれシート状電池を作製した。

【0050】図1は、本発明のシート状電池の断面図である。図中1は、ステンレス鋼からなる正極集電板で、外装も兼ねている。2は複合正極であり、正極活物質に二酸化マンガンを、導電剤としてアセチレンブラックを、結着剤として本発明のイオン伝導性高分子化合物からなる電解質層である。4は金属リチウムであり、5はステンレス鋼からなる負極集電板で、外装も兼ねている。6は変性ポリプロピレンからなる封口剤である。

【0051】(比較例2) 実施例2において、ゼオライト粉末を混合しないほかは、実施例2と同様の条件、方法で比較例2のシート状電池を作製した。

【0052】実施例2、比較例2のシート状電池の電極面積は、作製工程によって種々変更することが可能であるが、本実施例では、その電極面積を100 cm²としたものを作製した。これらのシート状電池の25℃、負荷3k Ω で放電したときの初期放電特性および60℃100日保存後の放電特性を調べた。図2は、上記放電試験の放電特性を示したものである。図2から明らかなように、本発明の実施例2の電池は、比較例2の電池と比較して、初期放電特性および60℃100日保存後の放電特性が優れていることが認められる。この原因については、実施例2は、イオン伝導性高分子化合物の電極への密着性が優れること、薄膜化によって電極の微短絡が生じていないことなどが考えられる。

【0053】(実施例3) 下記の手順にしたがって、実施例3のシート状電池を作製した。

a) 電池の正極活物質として五酸化バナジウムを、導電剤としてアセチレンブラックを用い、そしてポリエチレングリコールジアクリレート(分子量:5000)とポリエチレングリコールモノアクリレート(分子量:400)を6:4の重量比率に混合した有機化合物とを混合したものを複合正極として使用した。

【0054】この複合正極の作製方法は以下の通りである。すなわち、五酸化バナジウムとアセチレンブラックを85:15の重量比率で混合したものに、上記有機化合物10重量部に、六フッ化ヒ酸リチウム1重量部、エチレンカーボネート10重量部、2-メチルテトラヒドロフラン10重量部を混合させたものを、乾燥不活性ガス雰囲気中、10:3の重量比率で混合した。これらの混合物を、ステンレス鋼からなる正極集電板の表面に導電性カーボン被膜を形成した集電体上にキャストした。その後、乾燥不活性ガス雰囲気中、電子線量10Mradの電子線を照射することにより上記複合正極を硬化させた。正極集電体上に形成した複合正極被膜の厚みは、60 μm であった。

【0055】b) 電池の負極活物質としてリチウム金属を用い、これをステンレス鋼からなる負極集電板上に圧

着した。

【0056】次に、上記リチウム金属上に本発明のイオン伝導性高分子化合物層を形成させるべく、上記有機化合物30重量部と六フッ化ヒ酸リチウム6重量部、エチレンカーボネート32重量部、2-メチルテトラヒドロフラン32重量部およびゼオライト粉末（ゼオラム F-9 東ソー（株））14重量部を混合したものを、上記リチウム金属上にキャストし、不活性ガス雰囲気中、電子線量8Mradの電子線を照射して硬化させた。これによって得られた電解質層の厚みは、20μmであった。

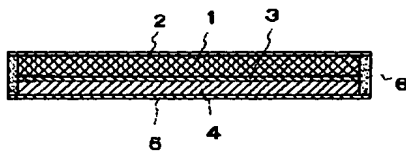
【0057】c) b) で得られた電解質／リチウム／負極集電体と、a) で得られた正極集電体／複合正極を接触させることにより、それぞれシート状電池を作製した。

【0058】実施例3、比較例3のシート状電池の電極面積は、作製工程によって種々変更することが可能であるが、本実施例では、その電極面積を100cm²としたものを作製した。これらのシート状電池を用いて、25℃で50μA/cm²定電流の充放電サイクル試験および60℃100日保存後の25℃50μA/cm²定電流の充放電サイクル試験を行った。なお、充電終止電圧3.2V、放電終止電圧2.0Vとして充放電サイクル試験を行った。図3に充放電サイクル数と電池容量の関係を示したものである。

【0059】図3からわかるように、本発明のイオン伝導性高分子化合物を用いたシート状電池は、比較例のシート状電池と比較して、セル作製直後および60℃100日保存後において優れた充放電サイクル特性を示すことがわかる。

【0060】

【図1】



* 【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のイオン伝導性高分子化合物を用いた電池において、該イオン伝導性高分子化合物中に、少なくとも1種の高比表面積を有する絶縁性多孔質化合物を含むことにより、従来の電池に比べて、その電池特性（特にサイクル特性や長期保存後の放電特性、サイクル特性）の向上および高性能電極の作製が可能となり、さらに電離性放射線の照射によって該複合電極および該電解質層を形成することにより、非常に高い作業性を有し、さらに外部への液漏れの心配が全くなく、長期信頼性および安全性の高い電池を提供することが可能となった。これらのことから、電池、特に高性能、高エネルギー密度を有する小型軽量シート状電池の性能を向上されることができるといふ効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のシート状電池の断面図である。

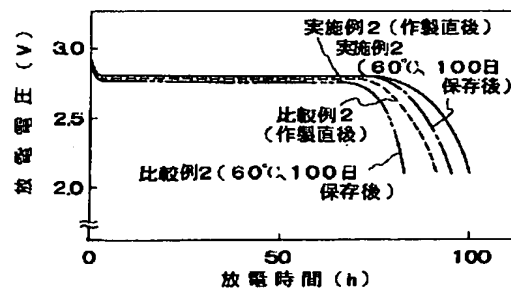
【図2】実施例2、および比較例2のシート状電池の25℃、負荷3kΩで放電したときの初期放電特性および60℃100日保存後の放電特性を示す放電曲線を示したグラフである。

【図3】実施例3、および比較例3のシート状電池のセル作製直後および60℃、100日保存後の充放電サイクル数と放電容量の関係を示したグラフである。

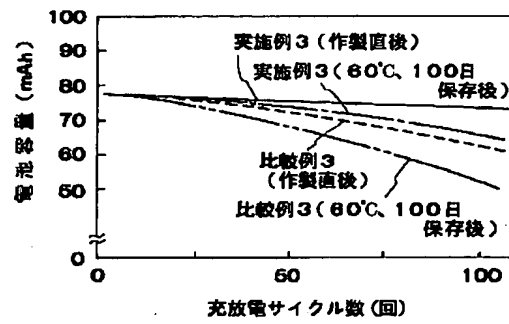
【符号の説明】

- 1 正極集電体
- 2 複合正極、
- 3 電解質層
- 4 金属リチウム
- 5 負極集電体
- 6 封口剤

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 8 L 33/14

H 0 1 M 6/18

識別記号

L H U

庁内整理番号

7921-4 J

F I

技術表示箇所

E